

3P-01

QUANTITATIVE DETERMINATION OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN OMBROTROPHIC PEAT PROFILE (BRDY HIGHLAND, CZECH REPUBLIC)

LINDA BARSOVÁ^{a,b}

^a ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra fyziky, Thákurova 7, 166 29 Praha, ^b Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 00 Praha
linda.barsova@fsv.cvut.cz

An improved traditional Ni-S fire-assay^{1–3} separation procedure for ICP-MS analyses of platinum group elements (PGE) has been revisited with the aim of reducing value of blank samples and application for monitoring of ultratrace concentration of PGE in sixteen peat sample layers (were dated by measurement of ²¹⁰Pb activity⁴). The dry ashed samples were mixed with fluxes and collector (Ni+S) thoroughly in a fire-clay crucible, and the fusions were done in a temperature controlled muffle furnace. Mechanically separated Ni-S button were then selectively dissolved in (I) HCl and (II) HCl+H₂O₂ and the final solution (containing PGE) was dissolved in 1M HCl. All samples were further diluted and then measured using ICP-MS. The detection limits were low and varied from 0,024 ppb (for Rh) to 0,2 ppb (for Pd). External reproducibility of this method was monitored using WMG-1 reference material (CCRMP, Canada). No effect of spectral interferences on the determination of PGE was observed in the analysis of peat samples.

The measured PGE data display a wide range of concentrations, from 0,046 to 1 ppb for Ru, from 0,024 to 2,3 ppb for Rh, from 0,2 to 24 ppb for Pd, from 0,04 to 1,8 ppb for Ir and 0,086 ppb to 54 ppb for Pt. Generally, the concentration patterns of PGE exhibit increasing trend from the second half of 20th century. Values 24 ppb for Pd and 54 ppb for Pt from the upper part of the studied peat profile represent remote values and the contribution of PGE (in pollution) from near base-metal metallurgical works and/or automobile catalytic converters is not evident. Due to decreasing concentration values in the upper layers of profile we presume possible leaching of PGE from the upper layers.

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu č. KJ-B300130612.

REFERENCES

1. Paukert T.: Chem. Listy 87, 8 (1993).
2. Paukert T., Rubeška I.: Anal. Chim. Acta 278, 125 (1993).
3. Rao C. R. M., Reddi G. S.: Trends Anal. Chem. 19, 565 (2000).
4. Zuna M.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova, Praha 2005.

3P-02

FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ STUDIUM ZÁTĚŽE CEMENTÁRNÍ KRÁLŮV DVŮR U BEROUNA NA PŮDY V JEJÍM OKOLÍ

JITKA ROLLOVÁ*

Katedra fyziky, Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6
jitka.rollova@seznam.cz

Půda, nedílná součást přírodního bohatství, je velice složitý otevřený systém, který je úzce spojen s okolním prostředím.

Úrodnost půdy, neboli schopnost půdy zajistit na ní rostoucím rostlinám dostatek živin a vody, je ovlivňována širokým souborem půdních vlastností. Mezi ně patří např. sorpční schopnost půd, oxidačně redukční procesy, půdní reakce, obsah biogenních prvků apod.

Jedním z prvků, který významně ovlivňuje metabolismus rostlin, je vápník. Rostlina ho přijímá v iontové formě z půdního roztoku ve formě Ca²⁺. Při jeho nedostatku se na kořenech rostlin netvoří kořenové vlásky a kořeny zahnívají. Při jeho nadbytku je omezována půdní sorpce, což je schopnost půdy vázat ionty nebo celé molekuly různých sloučenin z půdního roztoku do pevné fáze půdy, a tím může docházet k narušování rovnováhy živin potřebných pro správný růst a vývin rostlin.

Odpadem z cementárny je především Ca(OH)₂ a CaO. Obě sloučeniny reagují alkalicky a uvolňují Ca²⁺ ionty do půdního roztoku.

V několika lokalitách poblíž cementárny Beroun – Králův Dvůr byly odebrány z hloubek 5 a 35 cm půdní vzorky, z nichž byly po jejich vysušení připraveny vzorky jemnozemě, které byly podrobeny následujícím analýzám.

Ve vodních výluzích bylo měřeno pH a specifická vodivost, dále byl stanoven obsah CaO rozpustných ve vodě a pro půdy, u nichž bylo pH vyšší než 7,2 byla stanovena celková alkalita. Nakonec bylo provedeno stanovení obsahu CaO nerozpustných ve vodě.

Z naměřených a stanovených hodnot vyplývá zřejmá souvislost, tj. vysoké pH vodního výluhu odpovídá vysoké specifické vodivosti a vysokému obsahu Ca²⁺ iontů.

Půdám se středním a vyšším obsahem humusu vyšší obsah uvolněných Ca²⁺ iontů nevádí, neboť tyto ionty se váží, avšak v případě námi zjištěného vysokého obsahu Ca²⁺ iontů jsou sorpční schopnosti půdy omezené.

LITERATURA

1. Tomášek M.: *Půdy České republiky*, ČGS (2003).
2. Bouška V., Jakeš P., Pačes T., Pokorný J.: *Geochemie*. Academia Praha, Praha 1980.
3. Henning O., Lach V.: *Chemie ve stavebnictví*. SNTL, Praha 1983.
4. Bárta R.: *Chemie a technologie cementu*. ČSAV, 1961.
5. Škvára F.: *Technologie anorganických pojiv I, část 1: Hydraulické maltoviny, cementy, skripta Ústavu skla a keramiky*, VŠCHT, Praha 1994.

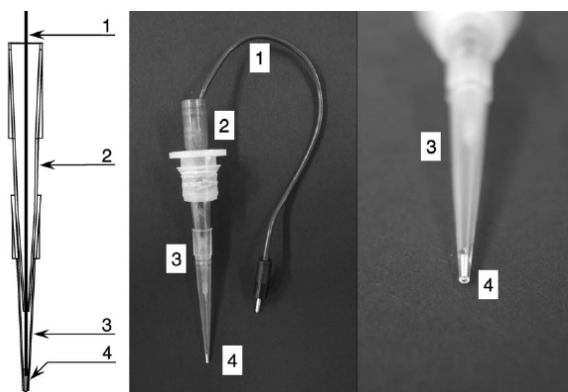
3P-03

**VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ
5-NITROBENZIMIDAZOLU NA ŠPIČKOVÉ
AMALGAMOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ****DANA DEÝLOVÁ, JIŘÍ BAREK* a BARBORA
CHLÁDKOVÁ**

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2
barek@natur.cuni.cz

5-Nitrobenzimidazol (5-NBIA) je genotoxická sloučenina ze skupiny nitrovaných heterocyklických aromatických sloučenin. Vzniká mimo jiné při spalování fosilních paliv¹. 5-NBIA, látka v minulosti užívaná a polarograficky stanovená jako součást roztoku ustalovače pro barevné fotografie², je dnes prokázaným karcinogenem a mutagenem³.

V tomto příspěvku budou prezentovány optimální podmínky pro stanovení mikromolárních koncentrací této látky pomocí DC voltametrie (DCV) a DP voltametrie (DPV) na špičkové amalgamové pastové elektrodě (AgA-PE) (obr. 1.) v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru.



Obr. 1. Schéma a fotografie AgA-PE; 1) kovový drátek, 2) větší pipetovací špička jako držák, 3) menší pipetovací špička ($600 \pm 25 \mu\text{m}$) jako tělo elektrody, 4) pastový amalgám (11 % Ag)

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt LC 06035, MSM 0021620857 a Rpl4/63) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Electroanalysis* 13, 779 (2001).
2. Canterford D. R.: *J. Photogr. Sci.* 26, 65 (1978).
3. Rosenkranz H. S., Karol M. H.: *Mutat. Res.* 431, 81 (1999).

3P-04

**VYUŽITÍ BTBP SLOUČENIN PRO SEPARACI
MINORITNÍCH AKTINOIDŮ PŘI RECYKLACI
VYHOŘELÉHO JADERNÉHO PALIVA****PETR DISTLER^a a JAN JOHN^{a,b}**

^a Katedra jaderné chemie, ^b Centrum pro radiochemii a radiační chemii, ČVUT v Praze – FJFI, Břehová 7, 115 19 Praha 1
petr.distler@fjfi.cvut.cz

Problém vyhořelého jaderného paliva je v současné době řešen převážně dočasným skladováním v meziskladech vyhořelého jaderného paliva. V případě konečného uložení do hlubinných úložišť je z důvodu přítomnosti dlouhodobých radionuklidů doba potřebná pro jeho bezpečnou izolaci od životního prostředí okolo jednoho milionu let. Za tuto dobu klesne aktivita vyhořelého paliva na úroveň přírodního uranu. Pokud se z vyhořelého paliva podaří odstranit plutonium a minoritní aktinoidy, klesne doba potřebná k uložení vysokoaktivního odpadu pod tisíc let.

Bis-Triazynyl-BiPyridinové (BTBP) sloučeniny jsou syntetizovány jako možné extrahenty pro kapalinovou extrakci minoritních aktinoidů z roztoků vzniklých při přepracování vyhořelého jaderného paliva. V této práci byly testovány nově syntetizované molekuly $\text{Cy}_5\text{-S-Me}_4\text{-BTBP}$ a $\text{Cy}_5\text{-O-Me}_4\text{-BTBP}$, jejich účinnost byla porovnávána s referenční molekulou $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$.

Cílem testování bylo v prvním kroku zjištění rozpustnosti v různých organických rozpouštědlech. Největší pozornost byla věnována 1-oktanolu a cyklohexanonu. Jako vodná fáze při kapalinové extrakci byla použita kyselina dusičná o různých koncentracích. Dále byly pro jednotlivé systémy stanoveny rozdělovací poměry D pro americium a pro europium a na jejich základě i separační faktor $SF(\text{Am}/\text{Eu})$. Byla zkoumána stechiometrie vznikajících komplexů americia s $\text{Cy}_5\text{-S-Me}_4\text{-BTBP}$. Velká pozornost byla věnována kinetickému chování systému rozpouštědlo – molekula a částečně také radiační a hydrolytické stabilitě. Kromě poznatků základního charakteru bylo hlavním výstupem z testování zhodnocení vlastností $\text{Cy}_5\text{-S-Me}_4\text{-BTBP}$ a $\text{Cy}_5\text{-O-Me}_4\text{-BTBP}$ a jejich vhodnosti pro praktické využití v kombinaci s použitým rozpouštědlem.

Financováno za podpory grantu MSM 6840770020.

3P-05

**MOŽNOSTI STANOVENÍ ALKYLNITRÁTŮ
V MOTOROVÉ NAFTĚ****BOHUSLAV DVOŘÁK* a KAREL VENTURA**

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
bohoslav.dvorak@upce.cz

Alkylnitráty jsou látky, které se přidávají do motorové nafty pro zvýšení cetanového čísla. Množství alkylnitrátů v naftě se pohybuje v rozmezí 0,03–0,30 % (v/v). Obsah těchto

to látek v naftě se v České republice stanovuje metodou, kterou popisuje Česká technická norma ČSN EN ISO 13759 z května 1999 (cit.¹). Stanovení pomocí této metody se provádí spektrometricky v UV oblasti po předchozí extrakci v soustavě kapalina-kapalina. Pro přesné určení obsahu alkylnitrátů touto metodou je nezbytně nutné vědět, o jaké konkrétní alkylnitráty se v daném vzorku jedná, protože je tato metoda založena na porovnávání s referenčním vzorkem. Pokud není známo, o jaký konkrétní alkylnitrát se jedná, porovnává se výsledek s referenčním alkylnitrátem, kterým je 2-ethylhexylnitrát. To může mít za následek nepřesné určení skutečného obsahu.

Protože jsou alkylnitráty látky těžké, dají se s výhodou stanovovat metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Motorová nafta je ale matrice velice komplikovaná a při detekci běžně používanou elektronovou ionizací dává vysoké pozadí a je detekována celá řada látek, které ruší vlastní stanovení. Z tohoto důvodu byla použita negativní chemická ionizace. Tento typ ionizace redukuje vysoký vliv pozadí na minimum a v chromatogramu je pozorován pouze jediný pík, a to pík alkylnitrátu, popř. vnitřního standardu.

Další možností je použití techniky multidimenzionální GC/MS. Pomocí této techniky je možné i tak složitou matrici, jakou je motorová nafta, rozdělit v takové míře, aby bylo možné alkylnitráty detekovat a kvantifikovat i pomocí běžné elektronové ionizace.

Všechny vyjmenované metody lze použít pro stanovení alkylnitrátů v motorové naftě. Normovaná metoda je ovšem velice zdoluhavá a z důvodu velkého počtu kroků přípravy a úpravy vzorku náchylná na celou řadu chyb. Chromatografické metody jsou v tomto směru mnohem jednodušší a rychlejší, protože pro vlastní stanovení není třeba vzorek jakkoliv upravovat. Velice důležité je také zdůraznit, že při použití chromatografických metod v plynné fázi, ať už je to GC/MS nebo multidimenzionální GC/MS, není třeba používat žádná rozpouštědla.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 0021627502.

LITERATURA

1. ČSN EN ISO 13759 (1999).

3P-06

PROTONAČNÍ ROVNOVÁHY METHOTREXÁTU

ZUZANA FERENČÍKOVÁ a MILAN MELOUN

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
zuzana.ferencikova@student.upce.cz*

Disociační konstanty pK_a léčiv jsou pro farmaceuty a lékaře důležitou veličinou při aplikaci medikamentu. Léčiva představují slabé kyseliny nebo slabé báze. Slabé kyseliny lépe přestupují do krve v kyselém prostředí žaludku, slabé báze pak v zásaditém prostředí střev.

Bylo provedeno stanovení termodynamických disociačních konstant léčiva methotrexát (dodané firmou IVAX Pharmaceuticals, s.r.o.) pH-spektrofotometrickou titrací při více

vlnových délkách. Prvním krokem bylo určení počtu částic rovnovážné směsi. V programu S-PLUS byl vytvořen algoritmus INDICES (cit.¹) s 12 rozličnými metodami faktorové analýzy. Vzájemným porovnáním metod byl určen počet světlo-absorbujících částic roven 3.

Dalším krokem při stanovení pK_a je prokázání věrohodnosti hypotézy modelu na základě těsnosti proložení vypočtené absorbanční responsní plochy (směrodatná odchylka absorbance $s(A)$ či Hamiltonův R -faktor relativní těsnosti proložení). V programu SQUAD(84) byly porovnávány různé protonační modely. Statistická analýza reziduí ukazuje, že na základě nejlepšího dosaženého proložení byl prokázán model trojsytné kyseliny s částicemi L, LH, LH₂ a LH₃. Byl učiněn pokus o vyhodnocení tří blízkých disociačních konstant pK_{a1} , pK_{a2} a pK_{a3} methotrexátu regresní analýzou A-pH křivek při vybraných dominantních vlnových délkách 260, 313, 325, 340 a 375 nm. Methotrexát vykazuje křivky molárních absorpčních koeficientů částic LH₂ a LH₃ velmi podobné a značně se překrývající, a proto metody faktorové analýzy absorbanční matice v Cattelově indexovém grafu určují počet světlo-absorbujících částic pouze roven 3. Byl hledán protonační model pomocí A-pH křivek methotrexátu za porovnání těsnosti proložení dvojsytné LH₂ a trojsytné kyseliny LH₃. Byl potvrzen model tří disociačních konstant pK_{a1} , pK_{a2} a pK_{a3} trojsytné kyseliny LH₃. Ze závislosti nalezených smíšených disociačních konstant na odmocnině z iontové síly byly nelineární regresí Debye-Hückelova vztahu stanoveny hodnoty: $pK_{a1}^T = 2,95(4)$, $pK_{a2}^T = 4,410(6)$, $pK_{a3}^T = 5,726(8)$ při 25 °C a $pK_{a1}^T = 3,089(8)$, $pK_{a2}^T = 4,392(10)$, $pK_{a3}^T = 5,585(14)$ při 37 °C.

Tato práce vznikla za podpory vědeckých záměrů Ministerstva školství, kultury a mládeže č. MSM0021627502.

LITERATURA

1. Meloun M., Čapek J., Mikšík P., Brereton T. G.: Anal. Chim. Acta 423, 51 (2000).
2. Meloun M., Ferenčíková Z., Vrána A.: Centr. Eur. J. Chem., v tisku.

3P-07

MODERNÁ SPEKTROMETRICKÁ METÓDA PRI ANALÝZE SEDIMENTOV

SILVIA RUŽIČKOVÁ, VLADISLAVA BOKOVÁ, MIROSLAVA REVŤÁKOVÁ a BEÁTA FIOOVÁ

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice
beata.fioova@tuke.sk*

Práca je pokračovaním optimalizácie neštandardnej bezrozkladovej spektrometrickej techniky, ktorá spája prednosti riadeného oblúkového výboja jednosmerného prúdu (DCA-OES) s prednosťami vysokocitlivého CID detektora, Echelle optického systému a sofistikovaného softvéru. Spektrometer Atomcomp 2000, ktorý bol pôvodne využívaný pre priamu analýzu keramických práškov je teraz optimalizovaný pre účely environmentálnej analýzy. Možnosti spektrometra vytvárajú podmienky pre rýchlu kvalitatívnu i kvantitatívnu

analýzu v rámci celého spektra vlnových dĺžok. Vychádzajúc z výsledkov štúdia vyparovania vybraných rizikových prvkov (Cd, Cr, Ni, a Pb) v modelových vzorkách¹, aktuálny príspevok nadväzuje v experimentálnej práci ďalším štúdiom vyparovania vybraných prvkov v reálnych vzorkách dnových sedimentov vodných nádrží Domaša a Širava. Cieľom tohto optimalizačného kroku bolo zistiť vplyv experimentálnych podmienok na priebeh vyparovania. Pracovalo sa bez použitia a s použitím nižšieho a vyššieho prietoku Ar. Sledovaný bol taktiež vplyv spektrochemického prídavku (Li_2CO_3 , AgCl) na efektivitu vyparovania^{2,3}. Zo získaných vyparovacích kriviek boli zhotovené normované vyparovacie krivky, z ktorých boli stanovené hodnoty polčasu vyparenia ($t_{50\%}$), ktoré nám poskytujú informáciu o kinetike vyparovania a hodnoty času totálneho vyparenia ($t_{100\%}$), ktoré sú zase podmienkou dobrej dôkazuschopnosti, keďže informačný obsah tohto údaju hovorí o tom, za aký čas bol sledovaný analyt totálne vyparený. Výsledky analýzy reálnych vzoriek potvrdili, že expozičný čas 60 s za použitia AgCl je postačujúci pre totálne vyparenie prvkov, avšak správanie sa jednotlivých prvkov počas vyparovania je prvkovo špecifické, čo je ale podmienené ich minerologickým zložením a formou viazania jednotlivých prvkov.

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore projektov VEGA 1/0459/08 a 1/0461/08. Podakovanie patrí aj Ing. P. Huckovi z VÚVH v Bratislave za poskytnutie vzoriek sedimentov.

LITERATÚRA

1. Ružičková S., Boková V., Flórián K.: *Konferencia Sedimenty vodných tokov a nádrží*. Bratislava, 2009.
2. Ružičková S., Matherny M.: *Trans. of Univ.* 2-3, 127 (2006).
3. Ružičková S., Matherny M.: *Chem. Listy* 102, 453 (2008).

3P-08

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ CHLORAMFENIKOLU NA BÓREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODĚ

JAN FISCHER, JANA JEČMÍNKOVÁ a JIŘÍ BAREK

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká Fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2
JFischer@natur.cuni.cz*

Chloramfenikol (zkratka CAP; 2,2-dichlor-*N*-[(1*R*, 2*R*)-2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)-2-(4-nitrofenyl)ethyl]acetamid) patrí do skupiny často používaných antibiotík¹ a je také hojně používaný ve veterinární praxi jako doplňková látka pro podporu růstu. To vede ke zvýšené poptávce po nových finančně nenáročných, dostatečně selektivních a citlivých metodách stanovení CAP, mezi něž lze úspěšně zařadit voltametrické metody na moderních elektrodových materiálech². V praxi se doposud bórem dopované diamantové filmové elektrody používaly převážně k elektrochemickým oxidacím, ale díky nízké míře pasivace, nízkému šumu a svému širokému potenciálovému oknu jsou vhodné i pro stanovení snadno redukovatelných látek³.

CAP má ve své struktuře nitroskupinu na aromatickém jádře, kterou je možné snadno elektrochemicky redukovat, tudíž lze k jeho stanovení s výhodou využít tento druh elektrody.

Budou prezentovány nově vyvinuté metody stanovení chloramfenikolu pomocí DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV) na bórem dopované diamantové filmové elektrodě, kde látka poskytuje v prostředí Brittonova-Robinsonova (BR) pufru o pH od 2 do 12 jednu vlnu, nebo jeden pík. Jako optimální bylo pro DCV i DPV stanovení chloramfenikolu zvoleno prostředí BR pufru o pH 6. Za těchto podmínek nebyla pozorována pasivace elektrody produkty elektrochemické redukce. Závislost proudu na koncentraci v oblasti koncentrací chloramfenikolu od $2 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} do $1 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} je lineární a opakovatelná v celém sledovaném koncentračním rozsahu. Obě metody jsou pro stanovení chloramfenikolu přibližně stejně citlivé s mezí stanovitelnosti na úrovni $3 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} .

Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekty PR 14/63, LC 06035 a MSM 0021620857), z prostředků Grantové agentury České republiky (projekt P206/10/P087) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. Fodeya T., Murillab G., Cannavanc A., Elliott C.: *Anal. Chim. Acta* 592 (2007)
2. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
3. Peckova K., Musilova J., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 148 (2009).

3P-09

POUŽITÍ NOVÝCH NETOXICKÝCH LÁTEK JAKO STABILIZÁTORŮ DO BEZDÝMNÝCH PRACHŮ

ONDŘEJ FRYŠ* a KAREL VENTURA

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
ondrejfrys@email.cz*

Jedním z požadavků na vlastnosti hnacích náplní je jejich stabilita. Hnací hmoty nesmí vykazovat v průběhu předepsané životnosti chemické změny (chemická stabilita). Tu zajišťují tzv. stabilizátory hnacích náplní. V současné době tuto úlohu výborně splňují sloučeniny odvozené od močoviny, nebo třída aromatických aminů (nejčastěji akardit II – *N*-methyl-*N*,*N*'-difenylmočovina, centrality – *N*,*N*'-dialkyl-*N*,*N*'-difenylmocho- viny, difenylamin)¹. V současné době je pozornost zaměřena na toxicitu hnacích hmot a jejich vliv na zdraví člověka a životní prostředí. Problémem jsou právě zmíněné stabilizátory – jsou toxické, nebo obsahují toxické (karcinogenní) nečistoty a/nebo tvoří toxické (karcinogenní) rozkladné produkty během výroby a/nebo při stárnutí hnacích hmot. Výše uvedené stabilizátory tvoří *N*-nitrosoaminy, které jsou látkami se silným karcinogenním a mutagenním účinkem. Koncentrace těchto látek se v hnacích hmotách pohybuje od 0,01 do 0,5 %, někdy až 1,0 % (cit.¹).

Cílem této práce je nahradit tyto stabilizátory látkami jinými, které by tedy neměly obsahovat atom dusíku, nebo by aminoskupina nového stabilizátoru neměla obsahovat reaktivní protony (např. trifenylamin). My jsme se zaměřili na použití rostlinných olejů, které jsou směsí alifatických nenasyčených mastných kyselin, tedy neobsahují atom dusíku a nemohou tvořit *N*-nitrosoaminy. Vycházeli jsme z práce G. Heeba², který testoval sojový olej. My jsme přidali olej lněný a směs mastných kyselin C14–C22 ve formě 2-ethylhexylesterů. Byly připraveny dvousložkové bezdýmné prachy na bázi nitrocelulózy a nitroglycerinu obsahující nové stabilizátory a zároveň i akardit II jako konvenční stabilizátor. Prachy byly podrobeny zkouškám chemické stálosti (např. mikrokolorimetrie, zkouška při 100 °C, váhová ztráta), bezpečnostním zkouškám (např. citlivost k nárazu a ke tření) a zároveň je vyvíjena metoda ke stanovení olejů v bezdýmných prších (GC/FID) a k navržení mechanismu stabilizace prachů novými látkami (GC/MS). Výsledky testů u prachů s novými látkami byly porovnávány s prachy obsahující akardit II.

Výborné výsledky všech zkoušek ukazují vhodnost nových látek jako stabilizátorů do bezdýmných prachů.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 0021627502 a grantu MPO ČR (ev. č. FR-TII/142).

LITERATURA

1. Heeb G., Wilker S.: New stabilizers for nitrocellulose based propellants. *37th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials*, 2006.
2. Heeb G., Langelage R.: New stabilizers for nitrocellulose based propellants – Part II. *39th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials*, 2008.

3P-10

METODIKA STANOVENIA RÁDIONUKLIDOV

**MICHAL GALAMBOŠ, OLGA ROSSKOPFOVÁ
a PAVOL RAJEC**

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava galambos@fns.uniba.sk

Do životného prostredia sa rádionuklidy (RN) dostávajú z rozmanitých zdrojov, prostredníctvom mnohých systémov a ciest¹. Medzi významné antropogénne zdroje patria: výroba jadrových zbraní, ich testovanie a jadrové výbuchy; ťažba, spracovanie uránových rúd a obohatenie uránu; jadrove-energetické zariadenia a elektrárne na fosilné palivá; závody na prepracovanie vyhojeného paliva; jadrové nehody a havárie; výroba RN, ich aplikácia v nukleárnej medicíne a ostatné zdroje.

Sledovanie a hodnotenie radiačnej záťaže obyvateľov prírodnou rádioaktivitou a rádioaktivitou z umelých zdrojov si vyžaduje pravidelný monitoring zložiek životného prostredia, ktorého hlavnou súčasťou sú metódy stanovenia ekotoxických významných RN.

Problematika stanovenia RN predstavuje jednu z hlavných výskumných činností Katedry jadrovej chémie PriF UK v Bratislave. Medzi základné metodologické kroky

stanovenia patria^{1,2}: Predúprava vzorky: drvenie, homogenizácia, sitovanie, kvartácia a sušenie vzorky (pri 105 °C do konštantnej hmotnosti). Spracovanie vzorky: spaľovanie vzorky pri 550 °C, spracovanie popola (rozpušťanie, HF + koncentrované minerálne kyseliny; mokré lúhovanie; mikrovlnný rozklad), pridanie stopovacích RN, úprava oxidačných stupňov, zakoncentrovanie sledovaného RN (extrakcia tuhou fázou, extrakčná chromatografia, iónovymenná chromatografia, kvapalinová extrakcia, odparovanie). Rádiochemická separácia: extrakcia tuhou fázou, kvapalinová extrakcia, extrakčná chromatografia, iónovymenná chromatografia, spoluzrážanie, kombinácia týchto metód. Príprava spektrometrického α - a β -zdroja na meranie: odparovanie z organických roztokov (α -aktívne), elektrolytická depozícia (α -aktívne), mikrosopoluzrážanie s fluoridmi/filtrácia (s NdF₃, LaF₃, CeF₃), membránová filtrácia 0,2 μ m (α -aktívne), sušenie na kovovej podložke (β -aktívne), zmiešanie s vhodným scintilačným koktailom (β -aktívne). Meranie rádioaktivity pripraveného zdroja: α -spektrometria, γ -spektrometria, kvapalinová scintilačná spektrometria, hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou. Spracovanie experimentálnych údajov: vyhodnotenie nameraného spektra, spracovanie nameraných hodnôt (určenie objemovej, resp. mernej aktivity), interpretácia získaných výsledkov.

LITERATÚRA

1. Tölgyessy J., Harangozó M., v knihe: *Rádioekológia*. kap. 2, s. 6. UMB FPR, Banská Bystrica 2000.
2. Navrátil O., Hála J., Kopunec R., Lešetický L., Macášek F., Mikulaj V., v knihe: *Jaderná chemie*, kap. 6, s. 165. Academia, Praha 1985.

3P-11

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF 5-AMINO-QUINOLINE USING CARBON SCREEN PRINTED ELECTRODE

**IVAN JIRANEK^{a*}, JIRI BAREK^a, and FRANK
MICHAEL MATYSIK^b**

^a Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, Hlavova 8, 128 43 Prague 2,

^b University of Regensburg, Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg
jirane@natur.cuni.cz

Screen printed electrodes were developed as an inexpensive and disposable tool for quick and simple analysis in combination with well portable equipment which can be used e.g. for environmental field analysis or bioanalytical measurements. Possible problems with passivation are coped with by replacing the old electrode for a new one. There are several types of screen printed electrodes available on the market and in this work we used carbon screen printed electrode (model DRP 110; Dropsens)¹. Among main advantages of the carbon material belong wide potential window covering both anodic and cathodic region and relatively high signal/noise ratio.

For testing of this electrode, a well oxidizable model substance 5-aminoquinoline was used in relation to our previ-

ous experimental work². 5-Aminoquinoline belongs among genotoxic substances and together with other aminoquinolines is known mainly in connection with antimalaric agents^{3,4}.

In this contribution, determination of 5-aminoquinoline using several methods, namely DC, DP and SW voltammetry, was developed and optimized. Moreover, cyclic voltammetric behaviour of the substance in different media was studied. Performance of DP and SW voltammetry was comparable with the limit of detection of ca $3 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ and about one order of magnitude better than that of DC voltammetry. The possibility of direct determination of the test substance in drinking and river water was successfully tested, too.

The financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (projects LC 06035, MSM 0021620857 and RP 14/63), ERASMUS (application 901906) and GA UK (project No. SVV 261204) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. <http://www.dropsens.com/en/productos.html>, (accessed 05. 03. 2010)
2. Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Primaquine>, (accessed 18.03. 2010).
4. Khan M. S., LaMontagne M. P.: *J. Med. Chem.* 22, 1005 (1979).

3P-12

ATR-FTIR A HPLC CHARAKTERIZÁCIA HISTORICKÝCH PAPIEROVÝCH DOKUMENTOV

FRANTIŠEK KAČÍK, IVETA ČABALOVÁ, MARTA LAUROVÁ a JOZEF SIVÁK

*Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, T.G.Masaryka 24, 960 53 Zvolen
kacik@vsld.tuzvo.sk*

Evolúcia výroby papiera od XVIII. storočia v Európe bola charakterizovaná kontinuálnymi zmenami v buničino-vých vláknach a v ďalších materiáloch (celulóza, drevovina, plnivá, glejivá, farbivá, opticky zjasňovacie prostriedky apod.). Papier a iné lignocelulóзовé materiály podliehajú rôznym vplyvom (svetlo, UV žiarenie, teplota, vlhkosť, kyslík, kyseliny...). Tieto sú príčinou degradácie makromolekulo-vých látok (najmä hydrolyza a oxidácia), čo sa prejaví na zmenách chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností materiálov^{1,2}.

Vzorky papiera z historických kníh (7 vzoriek z obdobia od r. 1700 do r. 2007) boli študované metódou jednodrazovej ATR-FTIR, karboxylové kyseliny (mravčia, octová) metódou HPLC na kolóne Polymer IEX H-forma v 9 mM H₂SO₄, acidita papiera bola zistená meraním povrchového pH a stanovením pH vo vodnom výluhu³⁻⁵.

Metódou jednodrazovej ATR-FTIR boli u jednotlivých vzorkách starého papiera v rozsahu 1500 až 1800 cm⁻¹ pozorované spektrálne rozdiely v pásoch, ktoré prislúchajú deformačným vibráciám oxidačných produktov celulózy. Po-

dobné rozdiely boli zaznamenané aj v prípade absorpčných pásov pri vlnopôčte 1540 cm⁻¹, ktoré prislúchajú lignínovej makromolekule⁶.

Vo vzorkách z rokov 1700 až 1869 prevládalo pH (povrchové aj v roztoku) mierne kyslé až zásadité (6,27–7,20), papiere vyrobené v XX. storočí mali pH kyslé (4,61–5,34).

Množstvá karboxylových kyselín (mravčej a octovej) boli väčšie pri starších knihách s výnimkou papierov z XX. storočia, kde aciditu spôsobujú aj iné kyslé látky.

Získané výsledky môžu byť využité pri voľbe vhodnej metódy na zachranu kultúrneho dedičstva na tradičných nosičoch informácií.

Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0490/09.

LITERATÚRA

1. Calvini P., Gorassini A.: *Restaurator* 23, 48 (2002).
2. Kačík F., Kačíková D., Jablonský M., Katusčák S.: *Polym. Degrad. Stab.* 94, 1509 (2009).
3. Polovka M., Polovková J., Vizárová K., Kirschnerová S., Bieliková L., Vrška M.: *Vibrat. Spec.* 41, 112 (2005).
4. Jablonský M., Hroboňová K., Tiňo R.: *Chem. Listy* 102, 265 (2008).
5. Strlič M., Kolar J., Kočar D., Drnovšek T., Šelih V. S., Susič R., Pilhar B.: *e-Preservation Science* 1, 35 (2004).
6. Brandt N. N., Chikishev A. Yu., Itoh K., Rebríkova N. L.: *Laser Physics* 19, 483 (2009).

3P-13

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S DESORPČNÍ ELEKTROSPREJOVOU IONIZACÍ: KONSTRUKCE IONTOVÉHO ZDROJE A JEHO OPTIMALIZACE

FILIP KAFTAN^a, JOSEF CVAČKA^{a*} a MICHAEL VOLNÝ^b

*^a Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, ^b Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i., Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4
cvacka@uochb.cas.cz*

Desorpční elektrosprejová ionizace (DESI) je nový způsob ionizace za atmosférického tlaku umožňující analyzovat polární i nepolární analyty v kapalných, pevných i plynných formách, a to bez jejich jakékoliv předchozí úpravy nebo chromatografické separace^{1,2}.

V první fázi projektu byla zkonstruována a optimalizována DESI instrumentace artikulující s inletem hmotnostního spektrometru LCQ Fleet (Thermo Fisher Scientific, USA). Následně byly optimalizovány parametry sprejery (průměry, délky a profily zakončení sprejovací kapiláry s mobilní fází a kapiláry s přívodem nebulizačního plynu) a jeho geometrie tj. vzdálenost a úhel, pod kterým dopadají primární kapičky spreje mobilní fáze a pod kterým vstupují sekundární kapičky do inletu MS. Dále byl optimalizován průtok mobilní fáze a nebulizačního plynu a velikost vloženého napětí. Pozornost byla věnována výběru a studiu vlastností vzorkovacích povrchů (sklo, PTFE aj.) ve spojení s různými standardy a odlišným složením mobilní fáze. Ukázalo se, že jedním z hlavních

kritérií úspěšnosti desorpce analytu je právě povrch, na který je vzorek nanesen^{2,3}.

S pomocí DESI-MS instrumentace byly zkoumány vzorky přírodního původu, zejména povrchy a tkáňové řezy několika druhů rostlin a hmyzu.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru Z4 055 0506 a grantu GA ČR č. P206/10/P018.

LITERATURA

1. Takats Z., Wiseman J. M., Gologan B., Cooks R. G.: *Science* 306, 471 (2004).
2. Takats Z., Wiseman J. M., Cooks R. G.: *J. Mass Spectrom.* 40, 1261 (2005).
3. Iřa D. R., Manicke N. E., Rusine A. L., Cooks R. G.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22, 503 (2008).

3P-14

COMPARISON OF METHODS FOR SPECIFIC ISOLATION OF PHOSHOPEPTIDES BY IMMOBILIZED METAL ION AFFINITY CHROMATOGRAPHY (IMAC)

TOMAS KROUPA^a, BARBORA JANKOVICOVÁ^a, LENKA HERNICHOVÁ^b, and ZUZANA BILKOVA^a

^a University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology Studentská 573, 532 10 Pardubice, ^b University of Defence, Faculty of Military Health Sciences, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové
tomas.kroupa@student.upce.cz

Protein phosphorylation is one of the most frequent post-translational modifications (PTM) which plays a significant role in a wide range of cellular processes, like signal transduction, metabolic maintenance, cell division, etc. The identification of phosphoproteins and the characterization of their phosphorylation sites are necessary for understanding of their biological roles. To understand these biological processes at molecular level, it is necessary to characterize the phosphorylation states of specific proteins. However, phosphopeptides are often present in low abundance and strongly suppressed by non-phosphorylated ones during MS ionization. Thus, highly sensitive detection methods combining with selective isolation or enrichment of phosphorylated peptides/proteins are urgently required¹.

In this context IMAC is one of the strategies how obtain preferably phosphorylated peptides for next analysis. The model Phosphopeptide Standard Mixture (INVITROGEN), digested α -casein and β -casein has been applied for selective enrichment of phosphopeptides.

We compared commercially available IMAC particles such as IDA magnetic particles (Chemicell), ProfinityTM IMAC resin (Bio-Rad) and PHOS-SelectTM Iron Affinity Gel (Sigma Aldrich). Parameters such selectivity, required instrumentation and time-consumption were evaluated.

This work was supported by the Ministry of Education of Czech Republic (ME08105 and MSMT 0021627502) and by Czech Science Foundation (GA 203/09/0857 and

GA203/08/1536).

REFERENCE

1. Zhang L.: *Proteomics* 9, 4093 (2009).

3P-15

COMPARISON OF CLASSICAL AND SEQUENTIAL INJECTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF MOLYBDENUM USING STYRYL DYE 2-[(E)-2-(4-DIPROPYLAMINO-PHENYL)-1-ETHENYL]-1, 3, 3-TRIMETHYL-3H-INDOLIUM CHLORIDE

MARTINA LEŠKOVÁ^{a*}, JÁN PETROVAJ^a, YAROSLAV BAZEL^a, HANA SKLENÁŘOVÁ^b, and PETR SOLICH^b

^a Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, Košice 040 01, ^b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
matka.leskova@gmail.com

Spectrophotometric method for the determination of molybdenum was developed. The method is based on the reaction between thiocyanate complex of molybdenum and the polymethine dye 2-[(E)-2-(4-dipropylaminophenyl)-1-etenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride (DETI) in a hydrochloric acid medium. It is modified thiocyanate method, when molybdenum forms a ternary ion association colored complex with maximum of absorbance at 620 nm. The additional reagent (DETI) enhances speed of complex formation. For the determination of molybdenum two techniques: classical (manual mixing of reaction solutions) and automatic (automated mixing of reaction solutions by Sequential Injection Analysis – SIA) were used.

Classical technique requires stabilization of the created system adding a solution of the non-ionic surface-active compound OC-20. The optimal condition of the reaction has been found. Ion associate is created mixing the sample with 0.5 ml of 1.2 mol l⁻¹ KSCN, 1 ml of 1 mol l⁻¹ HCl, 0.3 ml of 10⁻³ mol l⁻¹ DETI and 1 ml of 1% OC-20 in water medium, respectively. Total volume of reaction system is 5 ml. Limit of detection of molybdenum is 0.015 mg l⁻¹ and limit of quantitation is 0.050 mg l⁻¹.

Automatic technique does not need the use of the non-ionic surface-active compound OC-20. For the optimization of reaction conditions a commercial flow system with eight-port selection valve (FIA-lab[®] 3500, USA) supplemented with the fiber-optic charge-coupled detector USB 2000 was used. The SIA parameters (volumes and concentration of reagents, flow rate, zones sequence) that affect the signal response have been optimized. Ion associate is created mixing 68 ml of 8·10⁻⁴ mol l⁻¹ DETI, 50 μ l of sample, 26 μ l of 1.44 mol l⁻¹ KSCN, 60 μ l of 0.3 mol l⁻¹ of HCl in water medium, respectively. Total volume of reaction system is cca 500 ml. Flowrate is 70 ml s⁻¹. The calibration curve is linear over the range 0.96–3.84 mg l⁻¹ of molybdenum. The proposed methods can be used to determine molybdenum in water samples.

The work is supported by the Grant Agency APVV (project SK-UA-0009-09) of Slovak Republic, International Visegrad Fund (50910689) and by the Czech Ministry of Education (MSM 0021620822).

3P-16

ŠTÚDIUM STEREOSELEKTÍVNEJ SEPARÁCIE NOVÝCH ANALÓGOV INDOLOVÝCH FYTOALEXÍNŮV

JÁN PETROVAJ^{a*}, TAŤÁNA GONDOVÁ^a, PETER KUTSCHY^b, ZUZANA ČURILLOVÁ^b, ANETA SALAYOVÁ^b a MARTINA LEŠKOVÁ^a

^a Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice,

^b Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice
jan.petrovaj@azet.sk

Medzi najčastejšie používané stacionárne fázy v chirálnej HPLC patria makrocyclické glykopeptidové antibiotiká (teikoplanin, vankomycin, avoparcin, ristocetin A, atď.), ktoré vďaka svojej komplementárnej enantioselektivitě umožňujú separáciu širokej škály chirálnych zlúčenín.

Enantioselektivitá makrocyclických glykopeptidov je ovplyvnená priestorovou štruktúrou a stereochemickým usporiadaním funkčných skupín v rôznych typoch mobilných fáz. Oblúbeným chirálnym selektorom na báze makrocyclických glykopeptidov je teikoplanin, známy pod komerčným názvom kolóny Chirobiotic T, ktorý prvýkrát použil D. W. Armstrong v roku 1994 (cit.¹).

Fytoalexíny sú nízkomolekulové sekundárne metabolity produkované rastlinami (*cruciferae*) ako odpoveď na rôzne formy stresu, ako aj proti mikrobiologickým útokom a chorobám. Viac ako 30 indolových fytoalexínov bolo izolovaných z krížokvetých rastlín repky olejnej, brokolice, kapusty, čínskej kapusty a repy. Tieto zlúčeniny sú zaujímavé pre ich antibakteriálne, antitumorové a chemopreventívne vlastnosti^{2,3}. Syntetizujú sa aj nové analógy fytoalexínov s presne definovanou biologickou aktivitou. Na ich separáciu, určenie optickej čistoty, ako aj na stanovenie enantioméneho prebytku stereoselektívnych syntéz sa využívajú techniky chirálnej chromatografie.

S využitím chirálneho selektora na báze makrocyclických glykopeptidov bola študovaná separácia nových analógov indolových fytoalexínov metódou HPLC. Uskutočnilo sa aj termodynamické štúdium chirálnej separácie.

Práca bola podporovaná grantom APVV SK-UA-0009-09.

LITERATÚRA

1. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., Zhou Z., Bagwill C.: Anal. Chem. 66, 173 (1994).
2. Plátová M., Šarišský M., Kutschy P., Miroššay A., Mezenec R., Čurillová Z., Suchý M., Monde K., Mirossay L., Mojžiš J.: Leukemia Res. 29, 415 (2000).
3. Soledade M., Pedras C., Addio A. M., Suchy M., Okinyo D. P. O., Zheng Q. A., Jha M., Sarwar, M. G.: J. Chromatogr., A 1133, 172 (2006).

3P-17

ESI MASS SPECTROMETRY STUDY OF SOME DIGLYCOSYLAMINES

JULIA MICOVA^a, VLADIMIR PATOPRSTY^a, LUDOVIT SKULTETY^b, and SILVIA VLCKOVA^a

^a Institute of Chemistry SAS, Dubravska 9, 845 38 Bratislava,

^b Institute of Virology SAS, Dubravska 9, 845 38 Bratislava
chemjumi@savba.sk

Mono- and diglycosylamines are the compounds of interest for the enzymology of carbohydrates because they are considered as reversible inhibitors of different glycosidases^{1,2}. These compounds are also used as universal auxiliaries for the synthesis of biologically active compounds³.

Some monoglycosylamines were prepared by reaction of reducing sugar residue with concentrated alcoholic solution of ammonia in cold. These derivatives were used as reagent to next reaction step-transglycosylation in boiling methanol.

By this way the set of combined diglycosylamine from monoglycosylamines was prepared, so that resultants contained different two saccharide units (pentose, hexose, deoxyhexose, heptose). The structures of those products were determined by spectrometric methods. Mass spectra were obtained by electrospray QTOF MS. The primary effect of the nanoelectrospray method in positive mode is the protonation of the molecule, giving rise to the formation of $[M+H]^+$ adducts.

ESI analysis and MS/MS were performed with an mass spectrometer QToF Premier, (Waters Manchester, UK), equipped with an nanoelectrospray ionization source.

For analysis, 1 mg of the sample was dissolved in 1 ml of acetonitrile/water (1:1, v/v) and introduced into the ion source at a flow rate of 5 $\mu\text{l min}^{-1}$, and entered via a metal capillary held at high voltage (3.5 kV). The mass spectra interpretation software Mass Frontier 4.0 was used in order to assist in the elucidation of the fragmentation mechanisms. The Fragments and Mechanisms module of the program is based on a mathematical approach for the simulation of unimolecular ion-decomposition reactions.

The structures of the prepared compounds were proved by mass spectrometry. Protonated molecular ions and MSMS measurement were in agreement with a disaccharide structures. The nESI QToF MS can be successful used for the elucidation of compounds of this type. In positive mode also the stable cation adducts of molecular ions and the shortened fragment ions Y and B should be used. The anomers were not distinguished. It is very important to proper localize the cation adduct on the saccharide by molecular modeling – then mass spectra are in a good agreement with fragmentation rules.

REFERENCES

1. Lai H. Y. L., Axelrod B.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 54, 463 (1973).
2. Lalegerie B., Legler G., Yon J.: Biochimie 64, 977, (1982).
3. Kunz H., Ruck K.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32, 336, (1993).

3P-18

**VOLTAMETRICKÉ A AMPEROMETRICKÉ
STANOVENÍ NITROFENOLŮ POMOCÍ BOREM
DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODY****JANA MUSILOVÁ*, JIŘÍ BAREK a KAROLINA
PECKOVÁ***Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra
analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního
prostředí, Hlavova 8, 128 43 Praha 2
Jana.Musilova@seznam.cz*

Nitrofenoly patří podle US Environmental Protection Agency mezi přední polutanty¹. Jejich zdrojem v životním prostředí jsou zplodiny automobilů, průmyslové odpadní vody z výroby herbicidů, pesticidů, barviv a rozpouštědel a také jejich používání v zemědělství jako hnojiv pro stimulaci růstu kořenového systému.

Příspěvek se zabývá stanovením 2-nitrofenolu (2-NP), 4-nitrofenolu (4-NP) a 2,4-dinitrofenolu (2,4-DNP) ve vsádkovém (diferenční pulsní voltametrii) i průtokovém (průtokovou injekční analýzou s amperometrickou detekcí) uspořádání pomocí borem dopované diamantové filmové elektrody (BDDFE). BDDFE disponují řadou vynikajících vlastností, zejména mechanickou i chemickou stabilitou, malou náchylností k pasivaci, nízkým zbytkovým proudem, nízkou adsorpcí látek na jejich povrchu a biokompatibilitou^{2,3}. Významnou výhodnou vlastností BDDFE je široké potenciálové okno v katodické i anodické oblasti, které umožňuje stanovení jak oxidovatelných, tak redukovatelných látek. V případě nitrofenolů lze využít jak redukce, tak i oxidace, a tím zvýšit spolehlivost stanovení. Aktivace elektrodového povrchu byla prováděna pomocí cyklické voltametrie mezi –2,5 a +2,5V v 1M HNO₃ za neustálého míchání, dokud nebylo dosaženo stabilního signálu.

Pro voltametrické stanovení v katodické oblasti byl použit Britton-Robinsonův (BR) pufr o pH 4 (pro 2-NP a 2,4-DNP) a pH 6 (pro 4-NP). Pro stanovení v anodické oblasti byl použit BR pufr o pH 10 (pro 2,4-DNP) a pH 11 (pro 4-NP). Při voltametrickém stanovení 2-NP docházelo k pasivaci elektrody, což znemožňuje použití této metody. Při použití průtokové injekční analýzy s amperometrickou detekcí k pasivaci elektrodového povrchu nedochází a lze ji tedy použít ke stanovení nitrofenolů v katodické i anodické oblasti.

Tato práce vznikla za podpory grantu Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt LC 06035, MSM 0021620857 a RP 14/63) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. <http://www.epa.gov>, staženo 19.3.2010.
2. Fujishima A., Einaga Y., Rao T. N., Tryk D. A.: *Diamond electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.
3. Peckova K., Musilova J., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 148 (2009).

3P-19

**VOLTAMETRICKÉ A AMPEROMETRICKÉ
STANOVENÍ RESVERATROLU****LENKA NĚMCOVÁ, JIŘÍ ZIMA a JIŘÍ BAREK***Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra
analytické chemie, UNESCO Laboratoř environmentální elek-
trochemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2
nemcova.len@seznam.cz*

Resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilben) je přírodně se vyskytující fytoalexin produkovaný některými rostlinami jako odpověď na stres, např. napadení patogeny, UV záření, expozice ozónem nebo mechanické poškození¹. Byla prokázána jeho řada zdravích prospěšných účinků, jako např. protizánětlivé, antioxidační účinky, ochrana před koronárním onemocněním². V rostlinném materiálu se obvykle vyskytuje směs obou isomerů (*trans*- a *cis*-), většinou však převažuje *trans*-isomer.

Cílem této práce bylo nalézt optimální podmínky pro voltametrické a amperometrické stanovení této látky pomocí uhlíkové pastové elektrody, ověřit možnost stanovení obou isomerů vedle sebe a pokusit se o praktickou aplikaci nově vyvinutých metod na stanovení resveratrolu v přírodním materiálu. Vzhledem k tomu, že k extrakci resveratrolu z rostlinného materiálu se používá ethanol, bylo nutné pracovat ve směsi vody a organického rozpouštědla, kde klasické pastové elektrody nejsou vhodné a je třeba používat pastové elektrody na bázi mikrokuliček ze skleného uhlíku^{3–5}.

V příspěvku budou prezentovány naše poznatky týkající se voltametrického chování *cis* a *trans* isomeru testovaného analytu na této elektrodě a možnosti jeho analytického využití. Závěrem bude demonstrována možnost stanovení *trans*-resveratrolu v pohance pomocí HPLC s fotometrickou detekcí při 306 nm a elektrochemickou detekcí při $E = +1.2$ V na výše uvedené uhlíkové pastové elektrodě.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt LC06035, MSM 021620857 a RP 14/63) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. Šmidrkal J., Filip V., Melzoch K., Hanzlíková I., Buckiová D., Kříska B.: Chem. Listy 95, 602 (2001).
2. Pirola L., Frojdo S.: Life 60, 323 (2008).
3. Barek J., Muck A., Wang J., Zima J.: Sensors 4, 47 (2004).
4. Zima J., Švancara I., Barek J., Vytřas K.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 204 (2009).
5. Zima J., Švancara I., Pecková K., Barek J., v knize: *Progress on drinking water research* (LeFebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 1, s. 1–53. Nova Science Publishers, Inc., New York 2008.

3P-20

ANALÝZA MASTNÝCH KYSELIN V LIDSKÉ PLAZMĚ

KATEŘINA NETUŠILOVÁ, MIROSLAV LÍSA
a MICHAL HOLČÁPEK*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
Katerina.Netusilova@upce.cz*

Analýzou profilu mastných kyselin v biologickém materiálu je možné získat důležité informace o složení lipidů u zdravých či nemocných jedinců. Změny zastoupení mastných kyselin je možné registrovat u různých onemocnění (diabetes mellitus, kardiovaskulární onemocnění, rakovina, Alzheimerova choroba, obezita, atd.). Standardní metodou využívanou pro stanovení profilu mastných kyselin je analýza methylesterů mastných kyselin (FAME) pomocí plynové chromatografie s plamenově-ionizační detekcí (GC/FID). Cílem této práce je analýza profilu mastných kyselin v lidské plazmě pomocí GC/FID a hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem (ESI-MS) a následné porovnání výsledků z obou použitých technik. Lipidy byly extrahovány z lidské plazmy pomocí směsi chloroform/methanol/voda metodou podle Bligh a Dyer. Lipidový extrakt obsahující vnitřní standard byl reesterifikován na FAME pomocí methanolátu sodného. Dále byla testována reesterifikace lipidů z neupravené plazmy s přidavkem vnitřního standardu. Připravené FAME byly analyzovány pomocí GC/FID a ESI-MS. V ESI hmotnostních spektrech se FAME vyskytují především jako adukty se sodnými, popř. lithnými ionty v závislosti na přidaném aditivu. Následně byly mastné kyseliny kvantifikovány pomocí odezových faktorů získaných při měření identických standardů FAME.

Tato práce byla podporována grantovým projektem MSM0021627502 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektem č. 203/09/0139 Grantové agentury České republiky.

3P-21

 ^{13}C ISOTOPIC DISCRIMINATION IN HUMIC SUBSTANCESFRANTIŠEK NOVÁK^a, MARTINA ŠESTAUBEROVÁ^a,
and FRANTIŠEK BŮZEK^b^aBiology Centre AS CR, 370 05 České Budějovice, ^bGeology Survey, 118 21 Prague
novakf@upb.cas.cz

The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio is widely exploited in plant ecology¹. We used this technique to understand processes of plant biomass transformation into humic substances.

Humic (HA) and fulvic acids (FA) were isolated by standard method from individual soil horizons of relatively undisturbed mountain spruce forest in Šumava National Park². HA maturity indices were determined from the FTIR spectra as ratios of intensities I_{1710}/I_{1050} and I_{1610}/I_{1050} . Isotopic ana-

lyses were carried on the elemental analyzer Fisons 1108 linked to mass spectrometer Mat 251 in continual regime. The ratio of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ was expressed as $\delta^{13}\text{C}$ with reference to NBS 22 standard. Samples were measured 2-times, the deviation was $<0.15\text{‰}$.

The results shown, that the $\delta^{13}\text{C}$ value of HA continuously increases with soil depth (Fig. 1), which probably reflects HA maturing. Similar increase of $\delta^{13}\text{C}$ with soil depth was described also for entire soil organic matter in European forests³. The $\delta^{13}\text{C}$ of mature HA from horizons A_h and B_{hs} was -26.5‰ . It is evident from the comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values of these deepest horizons, that mature humic acids alter their composition very slowly. The $\delta^{13}\text{C}$ of humic acids highly correlated with HA maturity indices (0.78^* and 0.93^{**} , respectively). The $\delta^{13}\text{C}$ values of fulvic acids were a bit higher in comparison with relevant HA.

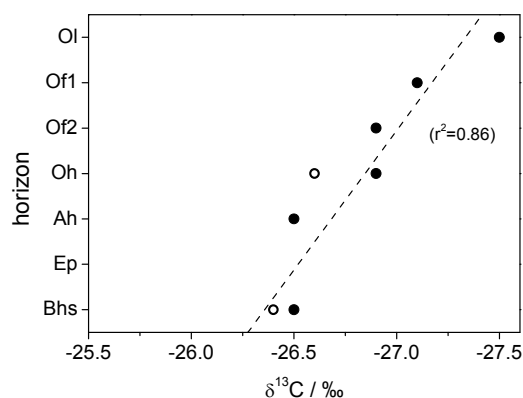


Fig. 1. Decrease of $\delta^{13}\text{C}$ in humic and fulvic acids (open circle) with soil depth

This work was supported by the grant OC10023 of MŠMT ČR.

REFERENCES

1. Dawson T. E., Mambelli S., Plamboeck A. H., Templer P. H., Tu K. P.: Annu. Rev. Ecol. S. 33, 507 (2002).
2. Novák F., Kalousková N., Machovič V., Brus J.: J. Forest Sci. 45, 554 (1999).
3. Bůzek F., Pačes T., Jačková I.: Appl. Geochem. 24, 1686 (2009).

3P-22

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ACLONIFEN AT A SILVER SOLID AMALGAM ELECTRODE AND A CARBON PASTE ELECTRODE**VÍT NOVOTNÝ* and JIŘÍ BAREK**

Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO laboratory of environmental electrochemistry, Hlavova 8, 128 43 Prague
novotny1@natur.cuni.cz

Aclonifen (AC) a diphenylether herbicide (DPhEH) is an important agrochemical used worldwide for the protection of important crops. It has been discovered that DPhEH pose a high risk to aquatic life. Moreover, some studies hint that they can have varied adverse effects on mammals, including teratogenesis, mutagenesis, cancerogenesis, interference with hormonal balance and adverse effects on blood formation. Considering these facts the need arises for the ability to track such substances in the environment. Although appropriate methods for the determination of DPhEH in the environment already exist, it still makes sense to develop new voltammetric methods. This is because substances of our interest do exhibit electrochemical activity¹ and electrochemical methods are convenient in many ways. Namely their cheapness, the ease with which they are performed and low detection limits². Carbon paste electrodes (CPE) are particularly suitable for the determination of many important electrochemically active compounds in trace amounts³. So are solid silver amalgam electrodes (AgSAE)⁴. In accordance with these facts a method for the determination of AC at a CPE and AgSAE using differential pulse voltammetry will be presented. Optimal conditions for the determination will be stated. Calibration dependencies and limits of detection will be discussed.

The financial support of The Czech Ministry of Youth and Sports (project LC06035, MSM 021620857 and RP14/63) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Rupp E. B., Zuman P., Šestáková I., Horák V.: J. Agric Food Chem. 40, 2016 (1992).
2. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: Electroanalysis 19, 2003 (2007).
3. Zima J., Švancara I., Barek J., Vytřas K.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 204 (2009).
4. Yosypchuk B., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).

3P-23

AMPÉROMETRICKÁ DETEKCE GENOTOXICKÝCH AMINODERIVÁTŮ POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ S VYUŽITÍM PLATINOVÝCH A BÓREM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTROD**HANA DEJMKOVÁ, LUCIE MAIXNEROVÁ, JAROSLAVA ZAVÁZALOVÁ, JIŘÍ BAREK a KAROLINA PECKOVÁ***

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2 kpeckova@natur.cuni.cz

Aminoderiváty polycyklických aromatických uhlovodíků (APAH) patří mezi významné polutanty pracovního a životního prostředí s možnými mutagenními až karcinogenními účinky¹. Používají se v průmyslu např. při výrobě potravinářských barviv a barviv používaných v kosmetice². V organismu vznikají metabolizací příslušných nitroderivátů polycyklických aromatických uhlovodíků³.

Přítomnost oxidovatelné aminoskupiny ve struktuře APAH umožňuje jejich přímou elektrochemickou oxidaci a rozvoj voltammetrických a ampérometrických metod stanovení s využitím klasických (platina, zlato, skelný uhlík a uhlíkové pasty) a novějších (bórem dopovaný diamant⁴) elektrodo- vých materiálů. Určité omezení elektrochemických způsobů analýzy APAH může představovat pasivace elektrod, která je způsobená tvorbou dimerů a polymerních filmů vzniklých následnými reakcemi meziproductů. Při použití ampérometrické detekce v průtoku jsou tyto problémy méně výrazné díky průběžnému odstraňování produktů elektrooxidace mobilní fází.

Perpektivy využití ampérometrické detekce APAH v HPLC jsou v tomto příspěvku nastíněny na příkladě HPLC stanovení 1- a 2-aminonafthalenu a 2-, 3- a 4-aminobifenylu. Separace vybraných směsí bylo dosaženo na reverzní C₁₈ fázi či na koloně LiChroCART ChiraDex (Merck) s kovalentně vázaným β-cyklo-dextrinem. Ampérometrická detekce s využitím detektorů na bázi bórem dopovaného diamantu v tenkovstředném uspořádání a “wall-jet” uspořádání poskytla meze stanovitelnosti v koncentračním řádu 10⁻⁸ mol l⁻¹ obdobně jako ampérometrická detekce na platinové tubulární elektrodě.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT ČR (projekty LC 06035, MSM 0021620857 a RP 14/63) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. <http://www.iarc.fr/en/publications/list/monographs/index.php>, staženo 18.3.2010.
2. Brede C., Skjevrak I., Herikstad H.: J. Chromatogr., A 983, 35 (2003).
3. O'Neill I. K., Fishbein L.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 26, 229 (1986).
4. Fujishima A., Einaga Y., Rao T. N., Tryk D. A.: *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.

3P-24

**TIŠTĚNÉ UHLÍKOVÉ ELEKTRODY
MODIFIKOVANÉ ALKOHOL DEHYDROGENASOU
A OXIDEM RHODIČITÝM**
VOJTĚCH POLAN^a a KAREL VYTRÁS

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
vojtech.polan@student.upce.cz*

V současné době se stále více zvyšuje poptávka po rychlých, selektivních, spolehlivých a hlavně levných analytických metodách. U potravinářských výrobků je nutné sledovat, nedošlo-li k mikrobiální či jiné kontaminaci, dále je potřeba kontrolovat dodržení daných technologických postupů a vstupních surovin. Tyto požadavky kladou na analýzu daných vzorků velmi vysoké nároky. Samotná analýza by měla být velmi rychlá, dostatečně citlivá a přesná, ale také levná. Dobrou alternativu pro splnění těchto kritérií nabízejí elektrochemické biosenzory.

Elektrochemické biosenzory spojují dvě výhody, a to specifitu enzymu k dané molekule a převod biochemického signálu na signál elektrochemický¹. Díky tomu jsou tyto biosenzory selektivní při stanovení konkrétního substrátu^{2,3}. Pomocí těchto biosenzorů je možné stanovit velké množství látek (např. hypoxantin, galaktózu, glukózu, tyramin, biogenní aminy, laktát, ethanol a cholin) i ve složitých matricích.

V této práci je popisována příprava, optimalizace a analytické vlastnosti enzymového biosenzoru, který byl připraven sítotiskovou technikou a modifikován oxidem rhodičitým a alkohol dehydrogenasou imobilizovanou ve vrstvě *m*-fenylendiaminu.

Biosenzor byl optimalizován a testován v modelových vzorcích etanolu. Biosenzor vykazoval lineární rozsah v rozmezí 15 až 120 g l⁻¹ etanolu s detekčním limitem 3,3 g l⁻¹ (stanoveným jako 3 σ) a dobou odezvy 19 s. Takto optimalizovaný biosenzor byl poté použit ke stanovení etanolu v reálných vzorcích (víno, whisky, vodka).

Dobré výsledky při stanovení etanolu v těchto vzorcích mimo jiné naznačují, že stanovení etanolu s tímto biosenzorem není ovlivněno složitější matricí vzorku, což slibuje dobrou perspektivu pro využití při podobných aplikacích v potravinářské a klinické analytické praxi.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a sportu České republiky (projekt MSM0021627502) a Grantové agentury ČR (projekt 203/08/1536).

LITERATURA

1. Turner A. P. F., Karube I., Wilson G. S., v knize: *Biosensors: Fundamentals and Applications*, s. 180. Oxford University, New York 1987.
2. Moody G. J., Sanghera G. S., Thomas J. D. R.: *Analyst* 112, 65 (1987).
3. Okuma H., Takahashi H., Sekimukai S., Kawahara K., Akahoshi R.: *Anal. Chim. Acta* 244, 161 (1991).

3P-25

**VYUŽITÍ COULARRAY ELEKTROCHEMICKÉHO
DETEKTORU PRO SLEDOVÁNÍ ANTIOXIDAČNÍ
KAPACITY U MERUNĚK**
**JIRÍ SOCHOR^a, ONDŘEJ ZÍTKA^b, ZBYNĚK GAZDÍK^a,
BORIS KRŠKA^d, ALEŠ HORNA^c a RENÉ KIZEK^{b*}**

*^a Ústav šlechtění a množení zahradnických rostlin, ^d Ústav ovocnictví, ZF, Valtická 337, 691 44 Lednice, ^b Ústav chemie a biochemie, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^c Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
kizek@sci.muni.cz*

Celková antioxidační kapacita je jedním z významných ukazatelů biologické hodnoty a kvality ovoce. Vzhledem k faktu, že se antioxidanty snadno účastní redoxních reakcí, vymezují se tyto látky jako velmi vhodné k elektrochemické detekci¹. Tato práce byla zaměřena na ověření a validaci metody HPLC s elektrochemickým CoulArray detektorem pro stanovení celkové antioxidační kapacity u plodů hybridů meruněk (*Armeniaca vulgaris*) vyšlechtěných na experimentálním pracovišti ZF Mendelovy univerzity v Lednici. Především za účelem zlepšení odolnosti rostlin a nutričních vlastností.

Celkový antioxidační potenciál byl sledován pomocí TAC – CoulArray, metody založené na principu HPLC s coulometrickou detekcí, představující jednu z nejcitlivějších detekčních technik vůbec. Coulometrická detekce, zejména ve své vícekanálové modifikaci, nabízí řadu výhod proti klasickému amperometrickému uspořádání¹. Podmínky byly optimalizovány podle následujících parametrů: objem nástřiku činil 30 μ l, mobilní fáze A sestávala z 0,2 % (v/v) kyseliny mravenčí, mobilní fázi B představoval acetonitril. Profil gradientu byl lineárně zvětšován od 12 na 22 % pro B (v/v) do 20 min od startu, na 50 % B do 25 min, na 55 % do 30 min. Průtokový poměr činil 0,8 μ l $\cdot$ min⁻¹. Elektrochemický detektor snímal odezvy při aplikovaném potenciálu na pracovní elektrody –80, 0, 80, 160, 240, 320, 400, 480, 560, 640, 720 a 800 mV. Na základě rozdílů mezi plochami piků jednotlivých chromatogramů byla vytvořena srovnávací řada stanovených plodů, v níž je rozdíl v obsahu antioxidačně aktivních flavonoidů stanovených plodů vyjádřen v relativních procentech a interpretován jako relativní antioxidační kapacita. Elektrochemická detekce byla korelována s fotometricky určenou antioxidační aktivitou.

Díky ED bylo možno sledovat reaktivní kinetiku antioxidantů v aplikovaném potenciálu, vyhodnotit struktury antioxidačních komplexů a jejich celkovou antioxidační kapacitu. Nejvyšší antioxidační potenciál byl stanoven u hybridů LE-3241 a LE-10278, jež korespondoval s vysokými obsahy polyfenolických sloučenin, především pak látek flavonoidního skeletu a fenolických kyselin.

Tato práce vznikla za podpory grantu NAZV 91A032.

LITERATURA

1. Gazík Z., Krška B., Adam V., Saloun J., Pokorna T., Řezníček V., Horna A., Kizek R.: *Sensors* 8, 7564 (2008).

3P-26

VYŽITÍ TANDEMOVÉ DETEKCE HPLC-UV-VIS-ED PRO STANOVENÍ FENOLICKÉHO PROFILU V PLODECH HYBRIDŮ MERUNĚK

JIRÍ SOCHOR^a, ONDŘEJ ZÍTKA^b, ZBYNĚK GAZDÍK^a, BORIS KRŠKA^d, ALEŠ HORNA^c a RENÉ KIZEK^{b*}

^a Ústav šlechtění a množení zahradnických rostlin, ^d Ústav ovocnictví, ZF, Valtická 337, 691 44 Lednice, ^b Ústav chemie a biochemie, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^c Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
kizek@sci.muni.cz

Plody některých ovocných dřevin se vyznačují vysokým obsahem nativních antioxidantů, zejména flavonoidů a esterů fenyلكarboxylových kyselin¹. Tato práce se zabývá hodnocením fenolického profilu 18 hybridů meruněk vyšlechtěných na experimentálním pracovišti Mendelovy univerzity v Lednici. Cílem studie bylo navrzení a optimalizace postupu pro chromatografickou separaci fenolických sloučenin obsažených v extraktech plodů meruněk (*Armeniaca vulgaris*).

Ke stanovení HPLC profilu jednotlivých odrůd a hybridů bylo využito spektrofotometrického a elektrochemického detektoru v tandemu. HPLC systém byl složen ze dvou chromatografických pump Model 582 ESA, chromatografické kolony s reverzní fází Zorbax SB C18. K UV detekci byl použit UV detektor Shimadzu Model 528, k elektrochemické detekci Coulochem III jako řídicí jednotka a amperometrická vysokotlaká průtoková detekční cela (ESA 520). Průtoková cela obsahovala planární elektrodu ze skelného uhlíku, hydrogen-paládiovou jako referenční a uhlíkovou jako pomocnou elektrodu. Podmínky chromatografické separace byly optimalizovány podle následujících parametrů: objem nástríků standardních směsí a reálných vzorků na kolonu byl nastaven na 15 µl, průtok mobilní fáze činil 1 ml min⁻¹, prostor chromatografické kolony byl termostátován na 30 °C. Poměr eluentů mobilní fáze sestával z A: kyseliny octové (50 mM) a B: kyseliny octové (50 mM) v čistém acetonitrilu. Elektrochemický detektor snímal odezvy při aplikovaném pracovním potenciálu 950 mV, UV detektor při 260 nm.

Na základě měření byl v plodech hybridů meruněk detekován obsahový profil 15 fenolických látek a flavonoidů. Byly identifikovány a kvantifikovány významné antioxidanty: kyselina galová, 4aminobenzoová, chlorogenová, ferulová, kávová, procatechinová, salicylová, p-coumaric, inhibitory CYP2C9 a CYP3A4 – flavonol quercetin a quercitrin, glykosid rutin, stilben resveratrol, vanilin, izomery epikatechin (–)- a (+)- katechin. Nejvyšší koncentrace sledovaných nízkomolekulárních látek, v porovnání s ostatními vyšlechtěnými hybridy, byly zjištěny u extraktů plodů LE-10278 (kys. chlorogenová 121 mg/100 g, katechin 0,29 mg/100 g, rutin 25 mg/100 g) a LE-2527 (kys. chlorogenová 77 mg/100 g, katechin 0,53 mg/100 g, rutin 33 mg/100 g).

Tato práce vznikla za podpory grantu NAZV 91A032.

LITERATURA

1. Beklova M., Zitka O., Gazdik Z., Adam V., Hodek P.,

Stiborova M., Horna A., Kizek R.: Toxic. Lett. 180, 230 (2008).

3P-27

STANOVENÍ AMFOTERICINU B POMOCÍ HPLC, ZJIŠTĚNÍ FARMOKOKINETICKÉHO PROFILU A ÚČINNOSTI KONJUGÁTU AMFOTERICINU B S POLYETHYLENGLYKOLY

KATEŘINA TÝČOVÁ, MILOŠ SEDLÁK, PETR JÍLEK a KAREL VENTURA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
katerina.tycova@student.upce.cz

Amfotericin B (AMB) řadíme mezi polyenové antimykotika¹, které jsou užívána k léčbě systémových fungálních infekcí. Tyto invazivní infekce jsou častou příčinou onemocnění nebo úmrtí pacientů s oslabeným imunitním systémem. Amfotericin B se vyznačuje širokým spektrem antifungální aktivity, avšak jeho klinické využití je limitováno nízkou rozpustností ve vodě, nežádoucími vedlejšími účinky a hlavně nefrotoxicitou, která je závislá na dávkovaném množství².

V klinické praxi je využíváno několik formulací AMB, které zvyšují jeho rozpustnost ve vodě a snižují nežádoucí účinky (Fungizon, AmBisome, Albect, Amphotec). Použití Fungizonu pro léčbu je však stále spojeno množstvím nežádoucích vedlejších efektů. V případě ostatních formulací došlo ke snížení nežádoucích účinků, avšak problémem v jejich případě je vysoká cena. Z těchto příčin se rozvíjí výzkum pro tvorbu nových přípravků, které by tyto nedostatky odstranily. Jednou z možností je využití polyethylenglykolů jako nosičů AMB. Tyto makromolekulární sloučeniny vykazují výborné biodistribuční a farmakokinetické chování³.

V této práci jsme se zaměřili na stanovení AMB v krevní plazmě a na porovnání farmakokinetických vlastností klinicky využívané formulace AMB (Fungizon) s konjugátem amfotericinu B s polyethylenglykoly (PEG-2AMB). V tomto konjugátu bylo pomocí GPC stanoveno 4 % volného amfotericinu B.

Stanovení AMB v krevní plazmě bylo provedeno pomocí HPLC s rifampicinem jako vnitřním standardem. Tato metoda byla validována a je lineární v rozsahu 0,06 to 2,5 µg ml⁻¹ s limitem kvantifikace 0,06 µg ml⁻¹. V další části jsme se zaměřili na farmakokinetickou studii konjugátu a klinicky používané formulace po intravenózní aplikaci potkanům. Závislost koncentrace AMB v plazmě na času odběru byly popsány pomocí biexponenciální rovnice. Při zjišťování toereticke účinnosti konjugátu PEG-2AMB byly využity imunosuprimované myši s experimentální kandidózou.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR (projekt MSM 0021627502).

LITERATURA

1. Abu-Salah K. M.: Br. J. Biomed Sci. 53, 122 (1996).
2. Brajtburg J., Powderly W. G., Kobayashi G. S., Medoff G.: Antimicrob. Agent Chemother. 34, 183 (1990).
3. Yamaoka T., Tabata Y., Ikada Y.: J. Pharm. Sci. 83, 601 (1994).

3P-28

HPLC/MS ANALÝZA ŽIVOČIŠNÝCH TUKŮ

HANA VELÍNSKÁ, MIROSLAV LÍSA a MICHAL HOLČAPEK*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
hana.velinska@seznam.cz*

Živočišné tuky a oleje se z velké části skládají z rozličné směsi triacylglycerolů (TG). TG jsou nezbytnou součástí lidského organismu, jsou zdrojem ω -3 a ω -6 esenciálních mastných kyselin, lipofilních vitamínů (A, D, E a K) a dalších nepolárních látek. Zastávají důležitou roli v nutričních procesech a slouží jako zdroj energie, zásobárna tuků a mechanická ochrana životně důležitých orgánů¹. Většina přírodních tuků obsahuje složitou směs různých TG, z tohoto důvodu je nezbytné před vlastní identifikací zařadit separační krok. Pro separaci a následnou identifikaci TG v živočišných tucích byla použita metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS). Pomocí zoptimalizovaných systémů argentační chromatografie (Ag-HPLC) a bezvodých systémů s obrácenými fázemi (NARP-HPLC) bylo analyzováno deset živočišných tuků^{2,3}, ať již vybraných z běžně se vyskytujících chovných zvířat či divoké zvěře (jako je ovce, kohout, králík, jelen, daněk, muflon, aj.), a pěti sladkovodních nebo mořských ryb (kapr, losos, makrela, aj.). Využití MS umožnilo citlivou detekci a snadnou identifikaci TG bez nutnosti použití identických standardů TG. Dva různé chromatografické systémy s odlišnou separační vlastností umožnily identifikovat maximální počet TG ve složitých přírodních směsích, jakými jsou například živočišné tuky.

Tato práce byla podporována grantovým projektem č. 203/09/0139 Grantové agentury České republiky a projektem MSM 0021627502.

LITERATURA

1. Lísa M., Holčapek M.: Chem. Listy 99, 195 (2005).
2. Lísa M., Velínská H., Holčapek M.: Anal. Chem. 57, 3903 (2009).
3. Holčapek M., Lísa M., Jandera P., Kabátová N.: J. Sep. Sci. 28, 1315 (2005).